



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer : **0 466 646 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer : 91810518.0

(51) Int. Cl.⁵ : **C08K 9/10, C09B 67/08,
C08L 23/02**

(22) Anmeldetag : 02.07.91

(30) Priorität : 11.07.90 CH 2313/90
14.09.90 CH 2990/90

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
15.01.92 Patentblatt 92/03

(84) Benannte Vertragsstaaten :
BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder : CIBA-GEIGY AG
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

(72) Erfinder : Bugnon, Philippe, Dr.
La Chenalyète
CH-1724 Essert (CH)
Erfinder : Herren, Fritz, Dr.
Chasseralstrasse 3
CH-3186 Düringen (CH)

(54) Verfahren zum verzugsfreien Pigmentieren von Polyolefinen.

(57) Verfahren zum verzugsfreien Pigmentieren von Polyolefinen, dadurch gekennzeichnet, dass ein organisches Pigment verwendet wird, dessen Teilchenoberfläche mit einer Schicht eines polaren Polymeren oder mit mehreren Schichten von polaren Polymeren überzogen ist.

EP 0 466 646 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum verzugsfreien Pigmentieren von Polyolefinen durch Verwendung von mit polaren Polymeren beschichteten organischen Pigmenten.

Bei der Einfärbung von Polyolefinen, insbesondere von Polyethylen, mit organischen Pigmenten stellt man häufig fest, dass sich mit der Zeit eine Reihe der mechanischen Eigenschaften des eingefärbten Materials verändert: Es treten Störungen auf, die man zusammenfassend als Verzugerscheinungen bezeichnet. Bei gross-
 5 volumigen Spritzgussteilen, wie Flaschenkästen, aus Polyethylen hoher Dichte kann man beispielsweise Verformungen und Schrumpfungen beobachten, die manchmal zu Rissbildungen führen und die Artikel meistens unbrauchbar machen. Oft tritt auch nach verhältnismässig kurzer Gebrauchsdauer eine Versprödung des Materials ein. Diese Nachteile beziehen sich auf die Mehrzahl der organischen Pigmente, während sich die anor-
 10 ganischen Pigmente und eine Minderzahl von organischen Pigmenten neutral verhalten. Es wird angenommen, dass diese Nachteile dadurch zustande kommen, dass das typische Kristallisationsverhalten der Polyolefine durch die Anwesenheit der Pigmente gestört wird, da diese als Nukleierungszentren wirken können.

Es sind bereits verschiedene Methoden vorgeschlagen worden, die es erlauben sollten, diesen Nachteilen auszuweichen. Meistens beziehen sich diese Methoden jeweils auf bestimmte Pigmentklassen. Zu verzugs-
 15 freien Färbungen von Polyolefinen gelangt man z.B. gemäss US-Patent 4 233 206 durch Verwendung von mit Carbonsäuren veresterte Methylolgruppen enthaltenden organischen Pigmenten (insbesondere Kupferphthalocyaninen); gemäss JP-Kokai 53-124555, US-Patent 4 107 133 und JP-Kokai 53-143646 durch Verwendung eines mit einem Silankuppler behandelten Isoindolinon- bzw. Kupferphthalocyaninpigments; gemäss JP-Kokai 53- 132048 durch Verwendung eines Isoindolinonpigmentes mit dem Zusatz eines Salicyloylhydrazids;
 20 gemäss JP-Kokai 57-73029 durch Verwendung eines Pigments der Chinacridon-, Isoindolinon-, Azo- oder Phthalocyaninreihe, welches auf anorganisches Material (z.B. Kieselgel) adsorbiert und danach mit einem Silan- oder Titankuppler behandelt wird; gemäss JP-Kokai 57- 159831 durch Verwendung eines mit einem Phenyl-bis-tetrachlorbenzamid behandelten Isoindolinonpigments; gemäss JP-Kokai 58-23840 durch Verwendung eines Phthalocyaninpigments mit einem Zusatz eines mit einem Amin behandelten Halogenmethylkupferphthalocyanins.
 25

Eine Verbesserung der Verzugseigenschaften von Isoindolinonpigmenten kann gemäss JP-Kokai 57-51733 und 57- 155242 auch durch eine Rekristallisation des Pigments erreicht werden. Die dabei erzielte Erhöhung der mittleren Teilchengrösse ist allerdings, wie in Fachkreisen allgemein bekannt, mit einer Einbusse anderer wichtiger Pigmenteigenschaften, insbesondere der Farbstärke, verbunden.

30 Das US-Patent 4 049 615 beschreibt ein Verfahren zum verzugsfreien Färben von Polyolefinen durch Verwendung eines mit einem Melamin-Formaldehyd-Harz überzogenen organischen Pigments, insbesondere eines Perylen-, Perinon-, Bisazo- oder Isoindolinonpigments.

Diese Methoden genügen nicht immer den hohen Anforderungen der modernen Technik und führen je nach Pigment nicht zum erwünschten Resultat. So ist beispielsweise noch keine Methode bekannt, die es erlauben
 35 würde, Diketopyrrolopyrrolpigmente zum verzugsfreien Pigmentieren von Polyolefinen einzusetzen.

Die Beschichtung von Pigmenten mit polaren Polymeren ist an sich bekannt. So sind z.B. aus dem US-Patent 3 806 464 Pigmente, z.B. Kupferphthalocyanin-, Chinacridon-, Azo-, Thioindigo- und Flavanthronpigmente, bekannt, deren Teilchen mit einer bestimmten Acrylpolymerzusammensetzung überzogen sind, die aus Verträglichkeitsgründen zum Einfärben der heute in der Automobilindustrie vermehrt eingesetzten Acryllacke
 40 besonders geeignet sind.

Aus der DE-A-2 200 322 sind Polyvinylalkohol-Pigmentzusammensetzungen bekannt, die z.B. als Aquarellfarben geeignet sind.

Das US-Patent 3 904 562 beschreibt Polyvinylpyrrolidon-Pigmentzusammensetzungen, welche in Bezug auf Hitzebeständigkeit, Bluten und Glanz Vorteile in Ueberzugsmitteln zeigen.

45 Obwohl die Beschichtung von Pigmenten mit polaren Polymeren bereits bekannt ist, wurde der Einfluss derartiger Pigmente auf die Verzugseigenschaften beim Einfärben von Polyolefinen bisher nicht erkannt.

Es wurde nun gefunden, dass praktisch alle organischen Pigmente und insbesondere die Diketopyrrolopyrrolpigmente sich überraschend gut zum verzugsfreien Pigmentieren von Polyolefinen eignen, wenn sie direkt oder indirekt mit einer Schicht eines polaren Polymeren überzogen werden.

50 Die Erfindung betrifft demnach ein Verfahren zum verzugsfreien Pigmentieren von Polyolefinen, dadurch gekennzeichnet, dass ein organisches Pigment verwendet wird, dessen Teilchenoberfläche mit einer Schicht eines polaren Polymeren oder mit mehreren Schichten von polaren Polymeren überzogen ist.

Für den Ueberzug geeignete polare Polymere werden z.B. ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus linearen oder verzweigten Homo- oder Copolymeren der Klasse der

55 – Acrylpolymeren auf Basis von Acrylsäure, Methacrylsäure un/oder deren Alkylestern,
 – Polyvinylalkohole,
 – Polyvinylpyrrolidone,
 – Cellulosederivate sowie

– Maleinsäureanhydrid/Styrol-Copolymere.

Die obengenannten Polymere werden z.B. in einer Menge von 0,5 bis 20, bevorzugt 1 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Pigment, eingesetzt.

Die obengenannten Acrylpolymere können gegebenenfalls durch Einbau von Derivaten der Säuren, wie z.B. Amiden, sowie durch die Verwendung weiterer Comonomere, wie Styrol, Acrylnitril, Vinylacetat, Vinylphosphonate, Vinylpropionat, Vinylchlorid, Itaconsäure, Maleinsäure und deren Derivate oder anderer α,β -ungesättigter Verbindungen nach allgemein üblichen Methoden modifiziert werden (vgl. z.B. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Band 19, S. 1 ff, insbesondere S.7, 4. Auflage).

Als Alkylester der erfindungsgemäss einzusetzenden Acryl- und Methacrylsäure kommen zweckmässig Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropylester sowie Hydroxymethyl- und Hydroxyethylester in Frage, wobei zusätzlich auch kleinere Mengen an langkettigen Alkylestern vorhanden sein können (langkettiges Alkyl bedeutet z.B. verzweigtes oder unverzweigtes Octyl, Nonyl, Decyl, Dodecyl, Hexadecyl oder Octadecyl). Bevorzugt sind Methylester.

Unter den Polyvinylalkoholen, die als Ueberzug von besonderem Interesse sind, eignen sich die allgemein bekannten Polyvinylalkohole, die gegebenenfalls durch Ester, Ether oder Acetalgruppen modifiziert sind, sowie polyvinylalkoholhaltige Copolymere, wie z.B. Blockcopolymere mit Polyvinylalkoholsegmenten. Bevorzugte Polyvinylalkohole sind jene mit einem Hydrolysegrad über 80 %, insbesondere zwischen 85 und 99,8 %, und einem Polymerisationsgrad von 200 bis 2500, insbesondere 250 bis 1800 (MG ca. 10000-100000).

Auch die Polyvinylpyrrolidone können durch Verwendung von Copolymeren wie Styrol, Acrylnitril, Vinylpropionat, Vinylchlorid und insbesondere Vinylacetat modifiziert werden. Bevorzugte Polyvinylpyrrolidone sind jene mit einem Molekulargewicht zwischen 5000 und 500000.

Unter Copolymeren auf Basis von Maleinsäureanhydrid/Styrol werden solche mit einem Verhältnis von Maleinsäureanhydrid: Styrol von 1:1 bis 1:3 bevorzugt.

Vorzugsweise einzusetzende Cellulosederivate sind Natriumcarboxymethylcellulose, Celluloseacetobutyrat, Celluloseacetopropionat, Ethylhydroxyethylcellulose und insbesondere Hydroxyethylcellulose.

Die Beschichtung des Pigments kann grundsätzlich nach 2 allgemein bekannten Methoden erfolgen: durch Adsorption eines bereits gebildeten, löslichen Polymers oder Oligomers auf dem Pigment oder durch Polymerisation entsprechender Monomere in Gegenwart des Pigments. Letztere Methode kann insbesondere bei Verwendung von Acrylpolymeren eingesetzt werden.

Im ersten Fall wird das zu behandelnde Pigment in wässriger Suspension mit dem polaren Polymer unter Rühren nachbehandelt. Dabei kann vom trockenen Pigmentpulver, einem Presskuchen oder einer aus der Synthese anfallenden Suspension ausgegangen werden. Das Polymer kann entweder vorgängig mit Wasser gelöst werden oder fest der Pigmentsuspension zugegeben werden. Falls nötig kann die Suspension nach üblichen Methoden mit einem Dispergieraggregat (z.B. einem Hochdruckhomogenisator oder einem Hochgeschwindigkeitsrührer) dispergiert werden. Meistens ist dies nicht nötig, da die polaren Polymeren im allgemeinen sehr gute benetzende Eigenschaften besitzen. Der Pigmentgehalt in der Suspension kann in weiten Grenzen variiert werden und kann gegebenenfalls bis zu 40 Gew.% betragen. Zweckmässig setzt man Suspensionen mit 5 bis 20 Gew.% Pigment ein. Die Nachbehandlung des Pigments mit dem polaren Polymeren kann bei Raumtemperatur, gegebenenfalls aber auch bei bis zu ca. 80°C erhöhter Temperatur, durchgeführt werden. Die Rührdauer variiert zwischen 5 Minuten und 20 Stunden. Zur Erleichterung der Filtration des behandelten Pigments können auch Filtrationshilfsmittel, wie z.B. 0,5 bis 15 Gew.% einer aliphatischen 1,2-Dihydroxyverbindung mit 8 bis 22 C-Atomen, insbesondere 1 bis 5 Gew.% 1,2-Dodecandiol, eingesetzt werden, sofern diese keine negative Wirkung bei der Verwendung der erfindungsgemässen Pigmente (insbesondere in Polyethylen) zeigen. Analoge Zusätze (z.B. übliche Dispergiemittel) können auch in üblichen Mengen zur Verbesserung der Dispergierbarkeit des Produktes zugesetzt werden. Das Polymer kann auch durch Zugabe eines Fällungsmittels (z.B. NaCl oder Na₂SO₄) auf das Pigment aufgefällt werden oder Pigment und Polymer werden zusammen in Gegenwart einer genügenden Menge Lösungsmitel, um das Polymer wenigstens teilweise zu lösen, z.B. in einer Kugel- oder Sandmühle vermahlen. Gegebenenfalls ist auch eine Vernetzung des Polymeren nach üblichen Methoden zweckmässig. Als Vernetzungsmittel können dabei beispielsweise borhaltige Verbindungen (z.B. Borsäure oder Natriumborat), Metallverbindungen (z.B. Zirkonpropylat, Aluminiumsalze), bifunktionelle Reaktanden (z.B. Dicarbonsäuren, Dicarbonsäurechloride) verwendet werden.

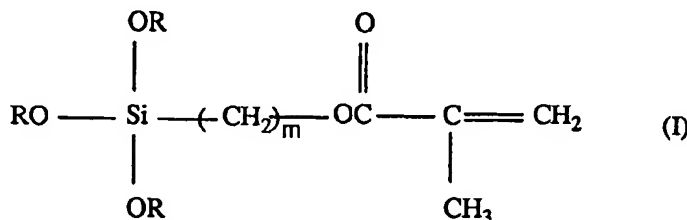
Im Allgemeinen handelt es sich um bekannte Beschichtungsmethoden, wie sie z.B. in den US-Patenten 3 532 662, 3 806 464, 3 876 603 und 3 904 562 beschrieben sind.

Im zweiten Fall, d.h. bei Polymerisation von Monomeren in Gegenwart eines Pigments, kann unbehandeltes Pigment in Anlehnung an bekannte Methoden, wie sie z.B. in den US-Patenten 3133 893 und 3 897 586 beschrieben sind, oder zur Verbesserung der Adsorption des Polymers vorbehandeltes Pigment eingesetzt werden. Verschiedene Vorbehandlungen dieser Art sind üblich und in Fachkreisen wohlbekannt. Einige davon sind z.B. in den US-Patenten 3 544 500, 3 891 572, 4 608 401, 4 680 200 und 4 771 086 beschrieben. In Ana-

logie zu einer im US-Patent 3 884 871 beschriebenen Methode können auch copolymerisationsfähige Monomere (z.B. Vinylmonomere enthaltend polare Gruppen, wie beispielsweise -COOH, -SO₃H, -NH₂, -OH, -CONH₂ usw.) durch Vorbehandlung auf dem Pigment adsorbiert werden.

Für das erfindungsgemässe Verfahren bevorzugt zu verwendende polare Polymere sind Polyvinylpyrrolidone, Cellulosederivate, bevorzugt Hydroxyethylcellulose, und insbesondere Polyvinylalkohole. Der Ueberzug ist dabei vorzugsweise einschichtig. Auch Kombinationen von polaren Polymeren können erfindungsgemäss eingesetzt werden. So besteht z.B. eine weitere und neue, für das verzugsfreie Färben von Polyolefinen vorteilhafte Pigmentbeschichtung, die ebenfalls Gegenstand dieser Erfindung ist, darin, dass eine Acrylpolymer-
 5 schicht über eine auf die Teilchenoberfläche des Pigments adsorbierte Polyvinylalkoholschicht aufgetragen wird. Die Herstellung erfolgt z.B. durch Adsorption von Polyvinylalkohol auf das Pigment in einer wässrigen Pigmentdispersion unter Rühren während 5 Minuten bis 4 Stunden bei Raumtemperatur und nachfolgende radikalisch initiierte Emulsionspolymerisation der Acryl- und gegebenenfalls der Comonomeren in Gegenwart des
 10 vorbehandelten Pigments ebenfalls unter Rühren während 1 bis 4 Stunden, aber bei Temperaturen zwischen 60 und 100, bevorzugt 70 und 90°C, in Analogie zu den bereits oben erwähnten Verfahren. Dabei wird vorzugsweise das Acrylpolymer in Mengen von 1 bis 5 und das Polyvinylalkohol in Mengen von 0,5 bis 8 Gew.%, bezogen auf das Pigment, eingesetzt.

Eine ebenfalls neue, für das verzugsfreie Färben von Polyolefinen bevorzugte Pigmentbeschichtung, die einen weiteren Gegenstand der Erfindung darstellt, besteht darin, dass die oben erwähnte Acrylpolymer-
 20 schicht über eine Silanschicht aufgetragen ist, welche im wesentlichen aus einem hydrolysierten Silan der Formel



besteht, worin R Methyl oder Ethyl und m eine Zahl von 1 bis 6 bedeuten, die ihrerseits auf einer die Teilchenoberfläche des Pigments umhüllenden Schicht aus hydrolysiertem Zirkonacetylacetonat adsorbiert ist

Die Herstellung erfolgt z.B. wie folgt:

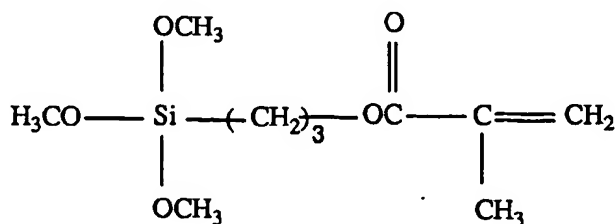
– Adsorption von Zirkonacetylacetonat auf das Pigment, welches in Wasser oder einem Niederalkylalkohol (z.B. Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl, tert.-Butyl oder Amylalkohol) dispergiert ist, unter Rühren im allgemeinen während mindestens einer Stunde bei Temperaturen zwischen 20 und 50°C und anschliessende Hydrolyse durch Erhöhen des pH auf 8-9 mittels Zugabe einer Base, z.B. Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniak, in Analogie zu der im US-Patent 4 880 472 beschriebenen Methode;

– Aufbringen des gegebenenfalls in einem Niederalkylalkohol (z.B. wie oben beschrieben) gelösten Silans unter Rühren während 1 bis 4 Stunden bei 50 bis 100, bevorzugt 60 bis 80°C;

– Polymerisation der Acryl- und gegebenenfalls der Comonomeren in Gegenwart des so vorbehandelten Pigments nach dem oben bereits beschriebenen Verfahren.

Das Zirkonacetylacetonat wird in Mengen von 1 bis 5, bevorzugt 2 bis 3 Gew.%, als Oxid berechnet, und das Silan in Mengen von 1 bis 10, bevorzugt 2 bis 5 Gew.%, jeweils bezogen auf das Pigment, eingesetzt.

Bevorzugtes Silan ist dasjenige der Formel



Bei den oben erwähnten Methoden erfolgt die Polymerisation der ungesättigten Monomeren nach verschiedenen üblichen Methoden, z.B. in wässriger Emulsion unter Einsatz von Persulfat als Initiator. Andere gängige Polymerisationsverfahren (z.B. in Lösungsmitteln) sowie andere verbreitet eingesetzte Initiatoren, wobei die

Polymerisation sowohl thermisch, wie auch photochemisch gestartet werden kann, sind natürlich auch einsetzbar (vgl. z.B. Comprehensive Polymer Science (Pergamon Press), Vol. 3 + 4, oder Ullmann, Bd. 19, Seiten 1-15).

Pigmente, die sich für das erfindungsgemässe Verfahren besonders eignen, sind z.B. jene der Azo-, Diketopyrrolopyrrol-, Perylen-, Chinacridon-, Phthalocyanin-, Perinon-, Chinophthalon-, Isoindolinon-, Isoindolin-, Benzimidazol-, Dioxazin-, Anthrachinon-, Thioindigo-, Methin-, Azomethin- oder Metallkomplexreihe.

Von besonderem Interesse sind allerdings die Pigmente der Azo-, Diketopyrrolopyrrol-, Perylen-, Chinacridon-, Phthalocyanin-, Isoindolin- oder Isoindolinonreihe, bevorzugt die Diketopyrrolopyrrole und insbesondere 1,4-Diketo-3,6-di-(4-chlorphenyl)-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrol.

Der grosse und überraschende Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens liegt darin, dass Polyolefine, insbesondere Polyethylen hoher Dichte, mit hochechten organischen Pigmenten eingefärbt werden können, die bisher für diesen Zweck nicht oder zumindest weniger gut geeignet waren.

Die Prüfung der Verzugsbeeinflussung von Polyolefin durch ein Pigment erfolgt an einem Spritzgussfertigkeit in Form einer Platte. Nach einer Alterung von 72 Stunden bei 100°C werden die Dimensionen der Platte (Länge, Breite) ausgemessen und der Verzug ΔL (Länge) und ΔB (Breite) in ‰ nach folgenden Gleichungen ermittelt:

$$\Delta L = \frac{L_{\text{farbloser Prüfling}} - L_{\text{pigmentierter Prüfling}}}{L_{\text{farbloser Prüfling}}} \times 1000$$

$$\Delta B = \frac{B_{\text{farbloser Prüfling}} - B_{\text{pigmentierter Prüfling}}}{B_{\text{farbloser Prüfling}}} \times 1000$$

Als in der Praxis verzugsfrei haben sich Pigmente erwiesen, bei denen die absoluten Werte von ΔL und ΔB kleiner als 5 liegen; besonders bevorzugt sind Werte kleiner als 3.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1: 28 g eines 36%igen wässrigen Presskuchens von 1,4-Diketo-3,6-di-(4-chlorphenyl)-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrol werden in 100 ml Wasser durch starkes Rühren bei Raumtemperatur während 45 Minuten dispergiert. Anschliessend wird 1 g Polyvinylalkohol @PVA15000 (FLUKA AG) - Polymerisationsgrad 300; Hydrolysegrad 86-89 %- zugegeben. Die Suspension wird 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschliessend filtriert und das Produkt wird bei 80°C getrocknet und pulverisiert.

Beispiel 2: Man verfährt wie in Beispiel 1, setzt aber statt PVA 15000 1 g Polyvinylalkohol @PVA72000 (FLUKA AG) - Polymerisationsgrad 1600; Hydrolysegrad 97,5-99,5 % - ein.

Beispiel 3: 35,5 g eines 42,2%igen wässrigen Presskuchens vom β -Kupferphthalocyaninpigment CI Pigment Blau 15:3 werden in 113 ml Wasser in Anwesenheit von 1,5 g Polyvinylalkohol @PVA15000 (FLUKA AG) durch Rühren über Nacht mit einem Zahnscheibenrührer dispergiert. Anschliessend wird das erhaltene Produkt filtriert, nacheinander mit Wasser und Aceton gewaschen und in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Beispiel 4: 15 g des Azopigments CI Pigment Rot 166 werden in 134 ml Wasser und 0,75 g Polyvinylalkohol @PVA15000 (FLUKA AG) mit einem Zahnscheibenrührer dispergiert und anschliessend 17 Stunden weitergerührt. Das erhaltene Produkt wird filiert, mit Wasser gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet.

Beispiel 5: 15 g des Isoindolinonpigments CI Pigment Gelb 110 werden in 133 ml Wasser mit einem Zahnscheibenrührer dispergiert. Unter Rühren werden dann 1,5 g Polyvinylalkohol @PVA15000 (FLUKA AG) als Pulver zugegeben. Die Suspension wird über Nacht weitergerührt. Anschliessend wird das erhaltene Produkt filiert, nacheinander mit Wasser und Aceton gewaschen und im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Beispiel 6: 5 g des α -Chinacridonpigments CI Pigment Violett 19 werden mit 45 ml Wasser und 0,25 g Polyvinylalkohol @PVA15000 (FLUKA AG) durch starkes Rühren (@Ultraturrax) während einer Stunde dispergiert. Danach werden 50 ml einer 1M Na₂SO₄-Lösung innert 30 Minuten zugegeben. Die Suspension wird dann filtriert, der Rückstand wird mit Wasser gewaschen, bei 80°C getrocknet und gesiebt.

Beispiel 7: 5 g des Chinacridonpigments CI Pigment Rot 202 werden in 45 ml Wasser mit 0,25 g Polyvinylalkohol @PVA15000 (FLUKA AG) durch starkes Rühren (@Ultraturrax) während einer Stunde dispergiert. Die Suspension wird auf 80°C erwärmt, dann werden 0,105 g in 10 ml Wasser gelöste Borsäure langsam zuge tropft und der pH wird anschliessend mit 1N NaOH auf 8,5 erhöht. Nach 2 Stunden Rühren wird filiert, der Rückstand wird mit Wasser gewaschen, bei 80°C getrocknet und gesiebt.

Beispiel 8: 800 g eines 39,4%igen wässrigen Presskuchens von 1,4-Diketo-3,6-di-(4-chlorphenyl)-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrol und 15,75 g Polyvinylpyrrolidon (K15; FLUKA AG) werden in 2665 ml Wasser durch starkes Rühren (@Ultraturrax) bei Raumtemperatur während 20 Minuten dispergiert. Die Suspension wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschliessend filtriert und der Rückstand wird bei 80°C getrocknet und pulverisiert.

Beispiel 9: Man verfährt wie in Beispiel 8 beschrieben, ersetzt aber die 800 g Diketopyrrolopyrrolpigmentpresskuchen durch 315 g des Isoindolinonpigments CI Pigment Gelb 110 in Pulverform.

Beispiel 10: 20 g des β -Kupferphthalocyaninpigments CI Pigment Blau 15:3 und 1 g Polyvinylpyrrolidon (K15; FLUKA AG) werden in 200 ml Wasser und 20 ml Ethanol durch starkes Rühren (@Ultraturrax) bei Raumtemperatur während 20 Minuten dispergiert. Die Suspension wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschliessend filtriert und der Rückstand wird bei 80°C getrocknet und pulverisiert.

5 **Beispiel 11:** 80,2 g eines 37,4%igen wässrigen Presskuchens von 1,4-Diketo-3,6-di-(4-chlorphenyl)-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrol werden mit 1,5 g Polyvinylpyrrolidon-vinylacetatcopolymer @PVP/VA 1735 (GAF) in 250 ml Wasser durch starkes Rühren (@Ultraturrax) bei Raumtemperatur während 1 Stunde dispergiert. Die Suspension wird 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschliessend filtriert und der Rückstand wird bei 80°C getrocknet und pulverisiert.

10 **Beispiel 12:** 38 g eines 39,4%igen wässrigen Presskuchens von 1,4-Diketo-3,6-di-(4-chlorphenyl)-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrol und 0,75 g Hydroxycellulose (mittelviskos 1, FLUKA AG) werden in 91 ml Wasser durch starkes Rühren (@Ultraturrax) bei Raumtemperatur dispergiert und 19 Stunden gerührt. Die Suspension wird anschliessend filtriert, der Rückstand wird mit Wasser gewaschen und bei 80°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

15 **Beispiel 13:** 76 g eines 39,4%igen wässrigen Presskuchens von 1,4-Diketo-3,6-di-(4-chlorphenyl)-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrol und 1,5 g Natriumcarboxymethylcellulose (niedrig viskos, FLUKA AG) werden in 222 ml Wasser durch starkes Rühren (@Ultraturrax) während 2½ Stunden dispergiert. Die Suspension wird anschliessend 20 Stunden gerührt, dann filtriert und der Rückstand wird mit Wasser gewaschen, bei 80°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet und gesiebt.

20 **Beispiel 14:** 25,4 g eines 39,4%igen wässrigen Presskuchens von 1,4-Diketo-3,6-di-(4-chlorphenyl)-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrol werden mit 65 ml Wasser und 10 g einer 4%igen ammoniakalischen Lösung von Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer (SMA 1440, Atochem) durch starkes Rühren bei Raumtemperatur während zwei Stunden dispergiert. Dann wird der pH mit 0,1N HCl auf 6 eingestellt. Danach wird die Suspension 2 Stunden weitergerührt, anschliessend filtriert und der Rückstand wird mit Wasser gewaschen, bei 80°C getrocknet und pulverisiert.

25 **Beispiel 15:** 40,1 g eines 37,4%igen wässrigen Presskuchens von 1,4-Diketo-3,6-di-(4-chlorphenyl)-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrol und 15 g einer 5%igen wässrig-ethanolischen Lösung von Methylmethacrylat-Methacrylsäure-Copolymer werden in 95 ml Wasser durch starkes Rühren bei Raumtemperatur dispergiert und danach 19 Stunden gerührt. Die Suspension wird dann filtriert und der Rückstand wird bei 80°C getrocknet und gesiebt.

30 **Beispiel 16:** Man verfährt wie in Beispiel 15 beschrieben, ersetzt aber das Methylmethacrylat-Methacrylsäure-Copolymer mit der gleichen Menge Styrol-Acrylsäure-Copolymer.

35 **Beispiel 17:** 28 g eines 36%igen wässrigen Presskuchens von 1,4-Diketo-3,6-di-(4-chlorphenyl)-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrol werden 2 Stunden bei Raumtemperatur in 70 ml Wasser enthaltend 0,5 g Polyvinylalkohol @PVA 15000 (FLUKA AG) gerührt. Anschliessend werden, unter Stickstoff, 30 ml einer 0,67%igen Emulsion von Methylmethacrylat, 30 ml einer 0,83%igen wässrigen Lösung von Methacrylsäure, sowie 25 ml einer 1,25%igen wässrigen Lösung von Kaliumpersulfat zugegeben, wobei nach jeder Zugabe 8 Minuten gerührt wird. Die Suspension wird auf 80°C erhitzt und 3 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Anschliessend wird abgekühlt, filtriert, mit Wasser gewaschen und bei 80°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

40 **Beispiel 18:** 28 g eines 36%igen wässrigen Presskuchens von 1,4-Diketo-3,6-di-(4-chlorphenyl)-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrol werden in 100 ml Wasser enthaltend 0,8 g Zirkonacetylacetonat suspendiert und während 2 Stunden gerührt. Anschliessend wird auf 75°C erhitzt und der pH-Wert wird durch Zugabe von 2,4 g 1N Natronlauge auf 8,5 eingestellt. Die Suspension wird noch während 8 Stunden bei 70°C weitergerührt und anschliessend abgekühlt. Der pH-Wert beträgt jetzt 7,0. 0,25 g Methacryloxypropyltrimethoxysilan, gelöst in 10 ml Isopropanol, werden zugegeben und die Suspension wird auf 75°C erhitzt und während 3 Stunden gerührt. Anschliessend werden unter Stickstoff 10 ml einer wässrigen 4%igen Emulsion von Methylmethacrylat, 10 ml einer 5%igen wässrigen Lösung von Methacrylsäure und schliesslich 10 ml einer wässrigen 0,5%igen Kaliumpersulfatlösung zugegeben. Nach 5-stündigem Rühren bei 70°C wird abgekühlt, filtriert, gewaschen und bei 80°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

45 **Beispiel 19:** 2 g des gemäss Beispiel 1 erhaltenen beschichteten Pigments werden mit 1 kg Polyethylen @Stamilan 9089V in einem Taumelmischer während 10 Minuten trocken vermischelt. Die Mischung wird anschliessend in einem Einschnellenextruder 2 Mal bei 200°C extrudiert. Das so erhaltene Granulat wird auf einer Spritzgussmaschine bei 240°C zu Platten der Dimensionen 174x49x2,5 mm verarbeitet. Nach einer Alterung von 72 Stunden bei 100°C werden die Dimensionen der erfindungsgemäss pigmentierten Platte und einer unter identischen Bedingungen hergestellten, aber mit der gleichen Menge an unbeschichtetem Pigment pigmentierten Platte ausgemessen, und die Verzugsbeeinflussung wird nach der oben beschriebenen Methode ermittelt.

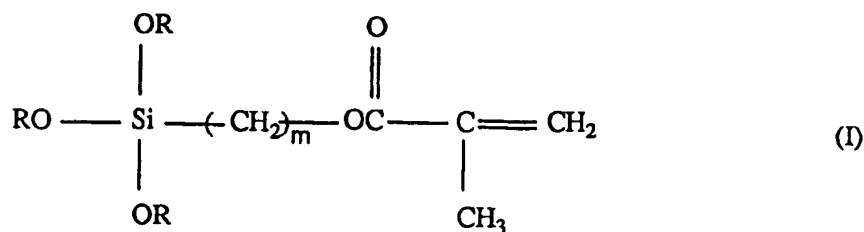
55 Im Vergleich zu der mit unbeschichtetem Pigment gefärbten Platte ergibt die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellte Platte stark reduzierte ΔL - bzw. ΔB -Werte.

Verfährt man wie oben beschrieben, aber mit der gleichen Menge an einem der gemäss den Beispielen 2

bis 18 erhaltenen Pigmenten, so erhält man eine Platte mit analog guten ΔL - bzw. ΔB -Werte.

Patentansprüche

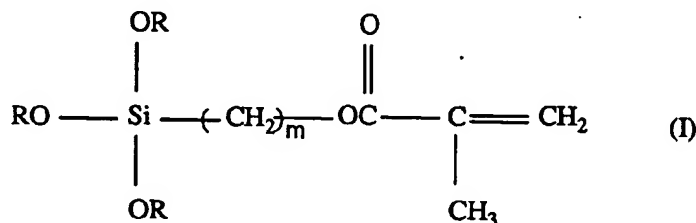
1. Verfahren zum verzugsfreien Pigmentieren von Polyolefinen, dadurch gekennzeichnet, dass ein organisches Pigment verwendet wird, dessen Teilchenoberfläche mit einer Schicht eines polaren Polymeren oder mit mehreren Schichten von polaren Polymeren überzogen ist.
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den polaren Polymeren um solche ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus linearen oder verzweigten Homo- oder Copolymeren der Klasse der
 - Acrylpolymeren auf Basis von Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder deren Alkylestern,
 - Polyvinylalkohole,
 - Polyvinylpyrrolidone,
 - Cellulosederivate sowie
 - Maleinsäureanhydrid/Styrol-Copolymeren handelt.
3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymeren in einer Menge von 0,5 bis 20 Gew.%, bezogen auf das Pigment, eingesetzt werden.
4. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Pigment verwendet wird, dessen Teilchenoberfläche mit einer Schicht eines Homo- oder Copolymeren auf Basis von Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder deren Alkylestern überzogen ist.
5. Verfahren gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass beim beschichteten Pigment die Acrylpolymerschicht über eine auf die Teilchenoberfläche des Pigments adsorbierte Polyvinylalkoholschicht aufgetragen ist.
6. Verfahren gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass beim beschichteten Pigment die Acrylpolymerschicht über eine Silanschicht aufgetragen ist, welche im wesentlichen aus einem hydrolysierten Silan der Formel



besteht, worin R Methyl oder Ethyl und m eine Zahl von 1 bis 6 bedeuten, die ihrerseits auf einer die Teilchenoberfläche des Pigments umhüllenden Schicht aus hydrolysiertem Zirkonacetylacetonat adsorbiert ist.

7. Verfahren gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Acrylpolymer in einer Menge von 1 bis 5 und das Polyvinylalkohol in einer Menge von 0,5 bis 8 Gew.%, bezogen auf das Pigment, eingesetzt werden.
8. Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass 1 bis 5 Gew.% Zirkonacetylacetonat, als Oxid berechnet, und 1 bis 10 Gew.% Silan, jeweils bezogen auf das Pigment eingesetzt werden.
9. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Pigment verwendet wird, dessen Teilchenoberfläche mit einer Schicht eines linearen oder verzweigten Homo- oder Copolymers der Klasse der Polyvinylalkohole überzogen ist.

10. Verfahren gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass ein Polyvinylalkohol mit einem Hydrolysegrad über 80 % und einem Polymerisationsgrad zwischen 200 und 2500 verwendet wird.
- 5 11. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Pigment verwendet wird, dessen Teilchenoberfläche mit einer Schicht eines linearen oder verzweigten Homo-oder Copolymers der Klasse der Polyvinylpyrrolidone überzogen ist.
12. Verfahren gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass ein Polyvinylpyrrolidon mit einem Molekulargewicht zwischen 5000 und 500000 verwendet wird.
- 10 13. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Pigment verwendet wird, dessen Teilchenoberfläche mit einer Schicht eines Cellulosederivats überzogen ist.
14. Verfahren gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Cellulosederivat Hydroxyethylcellulose ist.
- 15 15. Verfahren gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere durch Einbau von Derivaten der Säuren oder durch die Verwendung weiterer Comonomere modifiziert werden.
- 20 16. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den beschichteten Pigmenten um solche der Azo-, Diketopyrrolopyrrol-, Perylen-, Chinacridon-, Phthalocyanin-, Perinon-, Chinophthalon-, Isoindolinon-, Isoindolin-, Benzimidazol-, Dioxazin-, Anthrachinon-, Thioindigo-, Methin-, Azomethin- oder Metallkomplexreihe, vorzugsweise um solche der Azo-, Diketopyrrolopyrrol-, Perylen-, Chinacridon-, Phthalocyanin-, Isoindolin- oder Isoindolinonreihe handelt.
- 25 17. Verfahren gemäss Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Pigmente der Diketopyrrolopyrrolreihe angehören, vorzugsweise, dass es sich dabei um 1,4-Diketo-3,6-di-(4-chlorphenyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrol handelt.
- 30 18. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Pigment in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Polyolefin, eingesetzt wird.
19. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyolefin Polyethylen hoher Dichte ist.
- 35 20. Mit Homo- oder Copolymeren auf Basis von Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder deren Alkylestem über eine auf die Teilchenoberfläche des Pigments adsorbierte Polyvinylalkoholschicht beschichtete organische Pigmente.
- 40 21. Mit Homo- oder Copolymeren auf Basis von Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder deren Alkylestem über eine Silanschicht, welche im wesentlichen aus einem hydrolysiertem Silan der Formel



besteht, worin R Methyl oder Ethyl und m eine Zahl von 1 bis 6 bedeuten, die ihrerseits auf einer die Teilchenoberfläche des Pigments umhüllenden Schicht aus hydrolysiertem Zirkonacetylacetonat adsorbiert ist, beschichtete organische Pigmente.

- 55 22. Nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1 pigmentiertes hochmolekulares organisches Material.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 81 0518

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|---|--|--|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5) |
| X | DE-A-3 613 257 (BASF LACKE + FARBEN AG) * Spalte 2, Zeile 60 - Spalte 3, Zeile 02; Ansprüche 1,6; Beispiel 2 * * Spalte 3, Zeile 23 - Zeile 29 * --- | 1-2, 4, 16, 22 | C08K9/10 C09B67/08 C08L23/02 |
| X | EP-A-296 107 (CIBA-GEIGY AG) * Seite 2, Zeile 6 - Seite 3, Zeile 5 * * Seite 3, Zeile 39 - Zeile 44; Ansprüche; Beispiele 1-17 * --- | 1-3, 13, 16-17, 22 | |
| A | DE-A-3 327 562 (BASF AG) * Anwendungsbeispiel 3* * Seite 5, Zeile 6 - Zeile 35; Ansprüche 1-3, 10; Beispiele 1-6 * ----- | 1-4, 16, 18, 22 | |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) |
| | | | C08K C09B |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchenart DEN HAAG | | Abschlußdatum der Recherche 16 OCTOBER 1991 | Prüfer FUHR C. K. B. |
| <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p> | | | |

EPO FORM 150 (01.82) (P0401)